

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-190953

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

(51)Int.Cl.

B01J 21/06
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 35/02
C01G 23/053
C09D 1/00
C09D 5/00

(21)Application number : 2000-330201

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.2000

(72)Inventor : SAKATANI YOSHIKI
ANDO HIROYUKI
KOIKE HIRONOBU

(30)Priority

Priority number : 11310250 Priority date : 29.10.1999 Priority country : JP

(54) TITANIUM OXIDE, PHOTOCATALYST BODY FORMED BY USING IT, AND
PHOTOCATALYST BODY COATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst body exhibiting a high photocatalytic action by visible ray irradiation, and to provide a titanium oxide, which is a catalytic component, and a photocatalyst coating agent for giving a photocatalytic action to a building material, a motor vehicle material and the like.

SOLUTION: This titanium oxide has three or more peaks in the g value range from 1.930 to 2.030 in its electron spin resonance spectrum, and the maximum peak among the peaks is in the g value range from 1.990 to 2.020.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-190953

(P2001-190953A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	A
B 0 1 D 53/86		35/02	J
53/94		C 0 1 G 23/053	
B 0 1 J 35/02		C 0 9 D 1/00	
C 0 1 G 23/053		5/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-330201 (P2000-330201)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成12年10月30日 (2000. 10. 30)	(72) 発明者	酒谷 能彰 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-310250	(72) 発明者	安東 博幸 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
(32) 優先日	平成11年10月29日 (1999. 10. 29)	(72) 発明者	小池 宏信 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 酸化チタン、それを用いてなる光触媒体及び光触媒体コーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体を提供し、さらには、その触媒成分である酸化チタン、及び建築材料、自動車材料等に光触媒作用を付与するための光触媒体コーティング剤を提供する。

【解決手段】 電子スピン共鳴スペクトルにおいてg値1.930~2.030の間に3つ以上のピークを有し、かつそれらピークの内の極大となるピークがg値1.990~2.020の間に存在することを特徴とする酸化チタン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子スピン共鳴スペクトルにおいてg値1.930～2.030の間に3つ以上のピークを有し、かつそれらピークの内の極大となるピークがg値1.990～2.020の間に存在することを特徴とする酸化チタン。

【請求項2】 触媒成分として請求項1に記載の酸化チタンを含むことを特徴とする光触媒体。

【請求項3】 請求項1に記載の酸化チタンと溶媒とを含むことを特徴とする光触媒体コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化チタン、それを用いてなる光触媒体及び光触媒体コーティング剤に関するものである。詳細には、可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体、その触媒成分としての酸化チタン、及びそれを用いた光触媒体コーティング剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体に紫外線を照射すると強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔が生成し、半導体に接触した分子種を酸化還元作用により分解する。このような作用を光触媒作用と呼び、この光触媒作用を利用することによって、大気中のNO_xの分解、居住空間や作業空間での悪臭物質やカビ等の分解除去、あるいは水中の有機溶剤や農薬、界面活性剤等の環境汚染物質の分解除去を行うことができる。光触媒作用を有する物質として酸化チタンが注目され、酸化チタンからなる光触媒体が市販されている。市販品として、例えば、ST-01（商品名：石原産業製）がある。

【0003】しかしながら、現在市販されている酸化チタンからなる光触媒体は、可視光線を照射する場合には十分な光触媒作用を示すものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体を提供し、さらには、その触媒成分である酸化チタン、及び建築材料、自動車材料等に光触媒作用を付与するための光触媒体コーティング剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、可視光線を照射することにより高い光触媒作用を示す光触媒体に好適な触媒成分としての酸化チタンを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、電子スピン共鳴スペクトルにおいてg値1.930～2.030の間に3つ以上のピークを有し、かつそれらピークの内の極大となるピークがg値1.990～2.020の間に存在するこ

とを特徴とする酸化チタンを提供するものである。

【0007】また本発明は、触媒成分として前記の酸化チタンを含むことを特徴とする光触媒体を提供するものである。

【0008】さらに本発明は、前記の酸化チタンと溶媒とを含むことを特徴とする光触媒体コーティング剤を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の酸化チタンは、電子スピン共鳴（以下、ESRという。）スペクトルにおいてg値1.930～2.030の間に3つ以上のピークを有し、かつそれらピークの内の極大となるピークがg値1.990～2.020の間に存在するものである。

【0010】ESRとは、不対電子に基づく原子ないし分子の永久磁気双極子のエネルギー順位が磁場を加えることにより分裂し、その準位間のエネルギーに等しいエネルギーを電磁エネルギーの形で与えると、共鳴的に電磁エネルギーを吸収して不対電子は相隣る準位間で遷移を起こす現象のことをいう。ESR分析は、例えば、鉄族元素を含む結晶の結晶軸の方向及び化学結合の性質を調べたり、また有機分子の遊離基の不対電子がその分子中のどこに存在するかを調べることに応用されている。本発明では、ESR分析から求められるg値を指標として用い酸化チタンの結晶構造を特定した。

【0011】g値は、ESR装置でESRスペクトルを測定し、そのスペクトルのピークの位置から算出することができる。ESRの原理およびg値の算出方法は概略以下のとおりである。不対電子が磁場の中に置かれると、ゼーマン効果によりエネルギー準位が分裂する。この分裂したエネルギー差を ΔE とし、下式（I）

$$\Delta E = h\nu \quad (I)$$

〔式（I）中、hはプランク定数（ $=6.6255 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ）、 ν はMicrowave Frequencyを表す。）を満たすマイクロ波領域の電磁場（周波数 ν ）を照射しながら磁場の強さを変化させていくと、磁場の強さHが下式（II）
$$h\nu = g\beta H \quad (II)$$

〔式（II）中、gはg値、 β はボーア磁子（ $=9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ ）、Hは磁束密度を表す。）を満たすときに共鳴吸収が起こり、横軸を磁場の強さ、縦軸を電磁場の吸収とする共鳴吸収曲線にピークが現れる。このピークの位置から不対電子の存在状態を表す指標としてg値が得られ、g値は式（II）から導かれる下式（III）

$$g = h\nu / (\beta H) \quad (III)$$

により求められる。通常、ESRスペクトルは、検出感度を向上させる為、共鳴吸収曲線の一次微分形で表される。

【0012】特定のESRスペクトルをもつ酸化チタンが何故、可視光線の照射により優れた光触媒活性を発現

し得るか明らかではないが、Journal of the Physical Chemistry, 89, 5689-5694 (1985)によれば、このESRスペクトルにおけるg値1.930~2.030の間のピークは窒素(原子量14)を含むラジカル種に由来すると思われることから、窒素の存在及びその存在に起因する酸化チタンの結晶格子内に生じる歪みが酸化チタンの光触媒活性に影響を及ぼしていると考えられる。

【0013】酸化チタンは、例えば、粒子、繊維状のような各種形状のものが挙げられ、使用方法に応じて適当な形状が選定される。また、酸化チタンは、可視光線の照射による光触媒活性を損なわない範囲で、無機化合物が混合されたものであってもよいし、また無機化合物が混合された後、熱処理等が施されて無機化合物と複合化されたものであってもよい。酸化チタンに混合される無機化合物としては、例えば、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、マグネシア(MgO)、酸化亜鉛(ZnO)等が挙げられる。

【0014】本発明の特定のESRスペクトルをもつ酸化チタンは、例えば、窒素雰囲気下で酸とチタン化合物との混合物に塩基を添加し、得られた生成物を空气中で焼成する方法等により製造することができる。このときに用いる酸としては、例えば、塩酸、硫酸のような鉱酸等が挙げられる。チタン化合物としては、例えば、三塩化チタン、四塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル等が挙げられる。塩基としては、例えば、アンモニア又は加熱によりアンモニアを生成する物質が挙げられる。アンモニアを生成する物質としては、例えば、尿素、ホルムアミドのようなアミド化合物、アセトアミジンのようなアミジン化合物、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンテトラミンのようなアミン化合物等が挙げられる。

【0015】本発明の光触媒体は、触媒成分として上述した特定のESRスペクトルをもつ酸化チタンを含む。

【0016】この光触媒体は、例えば、前記酸化チタンだけからなるもののほか、粒子状の酸化チタンに成形助剤を添加し押出成形して得られたシート状のもの、繊維状の酸化チタンと有機繊維とを交絡させて得られたシート状のもの、又は金属若しくは樹脂製の支持体に酸化チタンを塗布又は被覆して得られたもの等が挙げられる。光触媒体は、その機械的強度、成形性を向上させることを目的に、本発明の特定のESRスペクトルをもつ酸化チタン以外の無機酸化物、高分子樹脂、成形助剤、結合剤、帯電防止剤又は吸着剤等を添加したものであってもよい。酸化チタンに添加される無機酸化物としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、紫外線を照射することにより光触媒活性を示す酸化チタン等が挙げられる。

【0017】光触媒体の使用に際しては、例えば、可視光線を透過するガラス製容器に光触媒体と被処理液又は被処理気体とを入れ、光源を用いて光触媒体に波長が430nm以上である可視光線を照射すればよい。このと

き用いる光源としては、波長が430nm以上である可視光線を含む光線を照射できるものであれば制限されるものではなく、例えば、太陽光線、蛍光灯、ハロゲンランプ、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯、ナトリウムランプ等が適用できる。

【0018】本発明の光触媒体コーティング剤は、上述した特定のESRスペクトルをもつ酸化チタンと溶媒とを含む。この光触媒体コーティング剤は、建築材料、自動車材料等に酸化チタンを塗布すること、又は建築材料、自動車材料等を酸化チタンで被覆することを容易にし、かつ建築材料、自動車材料等に高い光触媒活性を付与することを可能とする。溶媒としては、塗布後又は被覆後に蒸発して酸化チタンに残存しない溶媒が好ましく、例えば、水、塩酸、アルコール類、ケトン類等が挙げられる。

【0019】この光触媒体コーティング剤は、例えば、前記の酸化チタンを水に分散させてスラリー化する方法又は酸化チタンを酸等で解膠させる方法等で製造することができる。酸化チタンの分散では、必要に応じて分散剤を添加し行ってもよい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。本実施例では、酢酸の光分解作用について述べるが、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、ESRスペクトルの測定及びg値の算出は、以下の方法で行った。

【0021】電子スピン共鳴装置(商品名“ESP-300”、BRUKER製)を用い、温度：室温、圧力：大気圧、Microwave Frequency：9.47GHz(=9.47×10⁹s⁻¹)、Center Field：3400G、Sweep Width：500G、Sweep Time：83.885s、Time Const.：1310.72ms、Mod. Amp.：5.054G、ピーク位置算出：DPPHのg値2.0037で補正、の条件でESRスペクトルを測定し、このESRスペクトルのピークから共鳴吸収が起きる磁束密度H(T)を求め、この磁束密度を式(III)に導入することより、g値を算出する。ESRスペクトルに複数のピークが存在するときは、それぞれのピークについて磁束密度を求め、g値を算出する。

【0022】実施例1

0.5N塩酸110gと四塩化チタン(特級、和光純薬工業製)25gを300mLフラスコ中に入れ、窒素雰囲気下で攪拌し、フラスコを氷水で冷却しながら、フラスコ内に25%アンモニア水(特級、和光純薬工業製)146gを20分間で滴下し加水分解を行った。この加水分解物を濾過洗浄し乾燥した。この乾燥物を400℃の空气中で1時間焼成して、黄色に着色した粒子状酸化チタン(TiO_2)を得た。この酸化チタンのESRスペクトルを図1に、ESRスペクトルから求められるg値を表1に示す。

【0023】直径8cm、高さ10cm、容量約0.5Lのバイレックスガラス（商標）製密閉式反応容器内に直径5cmのガラス製シャーレを設置し、そのシャーレ上に上で得られた粒子状酸化チタンだけからなる光触媒体0.3gを置いた。反応容器内を、酸素と窒素の体積比が1：4である混合ガスで満たした後、該容器内に酢酸 $33\mu\text{mol}$ を封入し、波長430nm以上の可視光線を照射した。光触媒体の光分解作用を、可視光線の照射により生成した酢酸の酸化分解生成物である二酸化炭素の濃度をキャリアーガスとしてヘリウムを用いたガスクロマトグラフィー（商品名“カラムPorapak Q”、島津製作所製）で測定することによって、評価した。尚、光源には、図2の分光特性を有する紫外線カットフィルター（商品名“Y-45”、東芝硝子製）を装着した500Wキセノンランプ（商品名“ランプハウスUI-502Q、ランプUXL-500D、点灯装置XB-50101AA-A”、ウシオ電機製）を用いた。このときの二酸化炭素の生成速度は光触媒体1gあたり $5.86\mu\text{mol/h}$ であった。

【0024】比較例1

市販の酸化チタン（商品名“ST-01”、石原産業製）だけからなる光触媒体を用いた以外は、実施例1と同様にして光触媒体の光分解作用を評価した。このときの二酸化炭素の生成速度は光触媒体1gあたり $0.46\mu\text{mol/h}$ であった。酸化チタンST-01のESRスペクトルを図1に、このESRスペクトルから求められたg値を表1に示す。

【0025】

【表1】

	実施例1	比較例1
g 値	2.023 ○2.005 1.985	2.003

表1中、○印のものは極大ピークのg値を示す。

【0026】波長が430nm以上である可視光線を光触媒体に照射する条件で、酢酸から二酸化炭素への分解作用について調べた結果、本発明の光触媒体は市販の酸化チタンからなる光触媒体に比べて、光分解作用（光触媒作用）が高かった。

【0027】

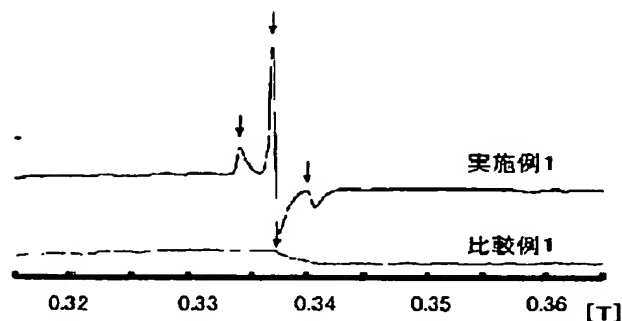
【発明の効果】本発明によれば、可視光線の照射によって高い光触媒作用を示す酸化チタンが提供される。また本発明によれば、触媒成分として可視光線の照射により高い光触媒作用を示す酸化チタンを含む光触媒体が提供され、この光触媒体を使用することによって酢酸等の有機酸をはじめ各種有機物を分解除去することができ、また、大気中 NO_x の分解、居住空間や作業空間の悪臭物質、カビ等の分解除去、あるいは水中の有機溶剤、農薬、界面活性剤の分解除去に適用することもできる。さらに本発明によれば、酸化チタンと溶媒とを含む光触媒体コーティング剤が提供され、このコーティング剤を使用することによって、建築材料、自動車材料等に酸化チタンを塗布すること、又は建築材料、自動車材料等を酸化チタンで被覆することが容易になり、これらの材料に高い光触媒作用を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

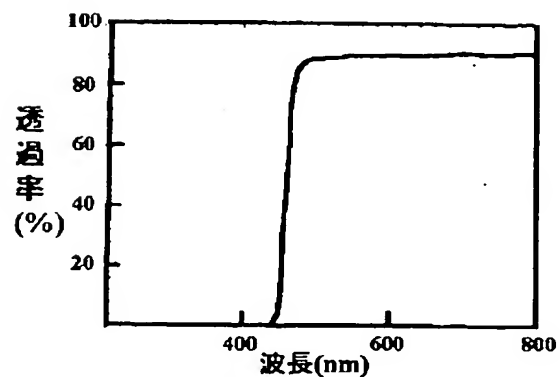
【図1】 実施例1で得られた酸化チタン及び比較例1で使用了市販の酸化チタンのESRスペクトル。

【図2】 実施例1、比較例1に用いた光源に装着した紫外線カットフィルターの分光特性を示す波長-透過率線図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード(参考)
C O 9 D 1/00		B O 1 D 53/36	J
5/00			G
			1 0 2 C